

Partial English translation

Application No: 57-172,953

Filing date: Sept. 30, 1982

Publication date: Apr. 16, 1984

Applicant: K.K. KURARAY

Title: LEATHER-LIKE SHEET MATERIAL HAVING EXCELLENT  
DURABILITY

Scope of Claim for Patent

1. A leather-like sheet material having excellent durability, comprising a fibrous substrate (I) and a polyurethane coating layer (II), the polyurethane coating layer (II) being constituted from at least (II-a) and (II-b) layers as defined below, and the (II-a) layer is arranged between the (I) layer and the (II-b) layer,

characterized in that:

the (II-a) layer is formed from a polyurethane and at least one dye selected from the group consisting of metal-containing complex dyes, acid dyes, vat dyes and sulfur dyes, in an amount in the range of from 0.01 to 8% by weight based on the weight of the polyurethane,

the polyurethane is substantially prepared from (1) a high molecular weight diol selected from diol mixtures comprising mainly diols mainly having polycarbonate chains with diols mainly having ethyleneoxide structure units  $\{-CH_2CH_2O\}_n$ , or block non-polymeric dioles mainly polycarbonate chains and ethyleneoxide structure units in each molecule, in the high molecular weight diol, the  $\{-CH_2CH_2O\}_n$ , in which n is a repeat number, being in a proportion of 0 to 5% by weight

based on the total weight of the high molecular weight diol and the high molecular weight diol having an average molecular weight of 600 to 5000;

(2) an aliphatic or cycloaliphatic organic diisocyanate;

(3) an aliphatic or cycloaliphatic organic diamine; and, optionally,

(4) a hydrazine or a dihydrazide, and the molar ratio of the compound (3) to the compound (4) is 4.0 or less, and

that the (II-b) layer is formed from a polyurethane substantially prepared from:

(5) polycarbonatediol having an average molecular weight of 600 to 5000,

(6) an aliphatic or cycloaliphatic organic diisocyanate,

(7) an aliphatic or cycloaliphatic organic diamine; and, optionally,

(8) a hydrazine or dihydrazide,

the molar ratio of the compound (7) to the compound (8) is 2.0 or less

a dry method film made from the polyurethane for the (II-b) layer and having a thickness of 50  $\mu\text{m}$  exhibits a 100% modulus of  $(15 - X) \times 5 \text{ kg/cm}^2$  or more in which X represents a weight content (%) of the  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  group in all the high molecular weight diol used for the

preparation of the polyurethane from which the (II-a) layer is formed, determined by an Instron TMM type universal tensile tester using No. 3 tumbbell at 20°C at a tensile speed of 20 cm/min, and the 100% modulus of the polyurethane for the (II-b) layer is higher than that of the polyurethane for the (II-a) layer (determined by the same testing method and conditions as for the (II-a) layer polyurethane).

2. The leather-like sheet material as claimed in claim 1, wherein a polyurethane layer (II-c) prepared from at least polycarbonate and aliphatic or cycloaliphatic organic polyisocyanate, as indispensable components is formed between the polyurethane coating layer (II-a) and the substrate layer (I).

3. The leather-like sheet material as claimed in claim 2, wherein titanium oxide or a pigment is further contained in the polyurethane coating layer (II-c).

4. The leather-like sheet material as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the dye contained in the polyurethane coating layer (II-a) is a metal-containing complex dye.

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—66577

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

D 06 N 3/14

D 06 M 15/52

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

6617—4F

7107—4L

⑭ 公開 昭和59年(1984)4月16日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮ 優れた耐久性を有する皮革様シート物

⑯ 特 願 昭57—172953

⑰ 出 願 昭57(1982)9月30日

⑱ 発 明 者 平井広治

倉敷市酒津1660

⑲ 発 明 者 原和雄

倉敷市倉敷ハイツ6番16号

⑲ 発 明 者 岡村高幸

岡山市湊342

⑲ 発 明 者 星加忠厚

高槻市別所中の町4—29

⑳ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉑ 代 理 人 弁理士 本多堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

優れた耐久性を有する皮革様シート物

## 2. 特許請求の範囲

1. 繊維質基体(I)及びポリウレタン被覆層(II)からなり、かつポリウレタン被覆層(II)が少なくとも下記の(II-a)層及び(II-b)層から構成され、さらに(II-a)層が(I)層と(II-b)層の間に存在している皮革様シート物において、該(II-a)層は

(1) ポリカーボネート連鎖を主体とするジオールとエチレンオキサイド構造単位

を含有しているジオールを主体とする混合ジオールであるか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールであるかのいずれかの高分子ジオールであり、かつこの高分子ジオール中におけるを含有する単位の割合は全高分子ジオールに対して0~5重量%であ

る平均分子量が600~5000の範囲の高分子ジオール(但し、上記nは繰返し数)、

(2) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(3) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(4) ヒドラジンまたはジヒドラジド、

から実質的に合成され、かつ上記(3)の化合物に対する上記(4)の化合物の割合がモル比で4.0以下であることを満たすポリウレタン、ならびにこのポリウレタンに対して0.01~8重量%の範囲内の量の、含金属錯塩染料、酸性染料、基架染料、顔料染料からなる群から選ばれた少なくとも一種の染料から形成された層であり、

該(II-b)層は

(5) 平均分子量が600~5000の範囲のポリカーボネートジオール、

(6) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(7) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(8) ヒドラジンまたはジヒドラジド、

から実質的に合成され、かつ上記(7)の化合物に対する上記(8)の化合物の割合がモル比で2.0以下であるポリウレタンであり、このポリウレタンから製造した厚さ50 $\mu$ の鏡式フィルムの20℃、20cm/分の引張り速度における100%モジュラス〔インストロンTMM型万能引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定〕が $(15-X) \times 5 \text{ kg/cm}$ 〔但し、Xは(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)$ の重量%〕より大きく、かつ該(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの100%モジュラス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きいポリウレタンから形成された層であることを特徴とする優れた耐久性を有する皮革様シート物。

2. ポリウレタン被覆層(II-a)と基体層(I)の間に、少なくともポリカーボネートポリオールと脂肪族あるいは脂環族有機ポリイソシアネートを必須成分として合成されたポリウレタン被覆層(II-c)が設けられている特許請求の範囲第1項記

て使用されるものにおいては、従来のポリウレタン樹脂により製造された皮革様シート物ではポリウレタンの耐光性、耐加水分解性が劣悪なため到底長期の使用に耐え得ないものであつた。

ポリウレタンは、ポリエステル系やポリエーテル系等の高分子ジオールを有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤である粘性水素化合物と反応させることにより得られるものであるが、例えば有機ジイソシアネートとして芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には光照射による黄変、強伸度低下、架橋硬化をきたすことが知られている。また高分子ジオールとしてポリエステル系のものを使用した場合には、エステル結合が加水分解を受けて劣化し、皮革様シート物の表面が短期間に粘着性を帯びたり、著しいものにあつては表面全体に無数の亀裂が入つたり、基体に積層されたポリウレタン樹脂層が基体より剥離する等の現象が発生するため、ポリエステル系ポリウレタンは耐久性を必要とする皮革様シート物には本質的に適し

載の皮革様シート物。

3. ポリウレタン被覆層(II-c)に酸化チタンまたは顔料が添加されている特許請求の範囲第2項記載の皮革様シート物。

4. ポリウレタン被覆層(II-a)に含まれている染料が含金属錯塩染料である特許請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の皮革様シート物。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐光性及び耐加水分解性に優れ、かつ鮮明な色調を有する高耐久性の皮革様シート物に関するものであり、特に自動車座席シートや応接椅子等の長期間使用される用途に好適でかつ高級感のある色調を有する皮革様シート物を提供するものである。

従来よりポリウレタン系の皮革様シート物は塩ビレザーに比べ風合、感触、外観が良好なため、靴、靴、袋物、衣料、手袋、ベルト、家具等の材料として多量に使用されてきた。しかしながら応接椅子や事務用の椅子等の家具や自動車座席シート等の様に5年から10年といった長期にわたつ

ていない。またポリエーテル系のポリウレタンは加水分解性に優れているものの酸化劣化が大きく、紫外線や熱により容易に劣化する。それゆえ高耐久性を要する分野へのポリウレタン系皮革様シート物の進出は極めて困難であつた。

また、従来ポリウレタン系皮革様シート物の着色は顔料または染料あるいはこれらを主成分とする着色剤が使用されている。染料による着色は、顔料による着色に比べ色相が鮮明なこと、透明性があることなどより深みのある色調が得られ、また色の種類も多い等の利点もあり、したがって染料により着色された皮革様シート物は高級感のあるものとなる。しかしながらその反面、染料により着色された皮革様シート物は、色移行、色落ち、褪色、にじみ等の問題を有しており、これらを防ぐためにポリウレタン樹脂の選択や皮革様シート物の製造時におけるポリウレタン樹脂の被覆加工法が極めて重要となる。一般にポリウレタンはある種の染料を比較的吸収、捕捉するが、その程度は十分でなく、具体的には染料がポリウレタン層

から他のポリウレタン層や他のポリマー層へ移行して染料褪色を生じたり、さらには日光の暴露や加熱により著しい褪色を生じるなどの致命的欠陥を有している。

本発明者らは、前述した耐久性、光や熱や $\text{NO}_x$ ガスに対する染色堅牢性および染料移行防止性に従い、かつ配調時においても表面物性が低下せずさらに高感度を有する皮革様シート物について検討した結果、特定のポリウレタンを使用し、これらのポリウレタンを特定の順序で積層することにより、上記の要求性能の全てを高度に併せ有する高耐久性皮革様シート物を完成した。

すなわち本発明の高耐久性皮革様シート物は、繊維質基体(I)およびポリウレタン被覆層(II)からなり、かつポリウレタン被覆層(II)が少なくとも下記の(II-a)層及び(II-b)層から構成され、さらに(II-a)層が(I)層と(II-b)層の間に存在している皮革様シート物において、

該(II-a)層は

(1) ポリカーボネート連鎖を主体とするジオー

ルとエチレンオキサイド構造単位 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$ を含んでいるジオールを主体とする混合ジオールであるか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールであるかのいずれかの高分子ジオールであり、かつこの高分子ジオール中における $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$ 単位の割合は全高分子ジオールに対して0~5重量%である平均分子量が600~5000の範囲の高分子ジオール(但し、上記nは繰り返し数)。

(2) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(3) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(4) ヒドラジンまたはジヒドラジド、

から実質的に合成され、かつ上記(3)の化合物に対する上記(4)の化合物の割合がモル比で4.0以下であることを満たすポリウレタン、ならびにこのポリウレタンに対して0.01~8重量%の範囲内の量、含金錯塩染料、酸性染料、媒染染料、硫化染料からなる群から選ばれた少なくとも一種の染

料から形成された層であり、

該(II-b)層は

(5) 平均分子量が600~5000の範囲のポリカーボネートジオール、

(6) 脂肪族または脂環族有機ジイソシアネート、

(7) 脂肪族または脂環族有機ジアミン、及び必要により

(8) ヒドラジンまたはジヒドラジド、

から実質的に合成され、かつ上記(7)の化合物に対する上記(8)の化合物の割合がモル比で2.0以下であるポリウレタンであり、このポリウレタンから製造した厚さ50 $\mu$ の乾式フィルムの20℃、20cm/分の引張り速度における10.0%モジュラス[インストロンT.M.M型万能引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定]が $(15-X) \times 5 \text{ kg/cm}$ (但し、Xは(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$ の重量%)より大きく、かつ該(II-a)層を構成している前記ポリウレタンの10.0%モジュラス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きいポリ

ウレタンから形成された層であることを特徴とするものである。

以下に本発明の個々の構成要件について具体的に説明する。

まず本発明を構成している繊維質基体(I)は、例えば綿合不織布、積層不織布、織布、編布などの繊維集合体、あるいはこれらの繊維集合体に弾性重合体を主体とする重合体の溶液または分散液を含浸し、多孔質または非多孔質に凝結せしめたものである。繊維集合体を構成する繊維としては普通の繊維、異形断面繊維、高収縮繊維、泡綿状断面網造繊維、バイメタル型断面構造繊維、ミクロファイブリル集束体繊維、れんこん状繊維などおよびこれらの混合繊維が用いられる。ミクロファイブリル集束体繊維およびれんこん状繊維は、溶剤に対する溶解性の異なる2種以上の高分子物質から紡糸された泡綿状断面構造を有する特殊繊維から一成分を溶剤で溶解除去することにより得られる。すなわち該特殊繊維から一成分を溶解除去すればミクロファイブリル集束体繊維が得られ、特殊

繊維から局成分を溶解除去すればほとんど繊維が得られる。皮革様シート物用基体においては、繊維と樹脂重合体とは完全に密着していない方が望ましい。繊維集合体に含ませる重合体としては、ポリウレタンエラストマー、ポリ塩化ビニル、ポリアミドなどがある。

次にポリウレタン被覆層(II-a)は前述したようなポリウレタンおよび染料から形成されたものであるが、該ポリウレタンを合成するために用いられる高分子ジオールは、ポリカーボネート連鎖を主体とするジオールとエチレンオキサイド構造単位 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ を含んでいるジオールを主体とする混合ジオールか、あるいは同一分子中にポリカーボネート連鎖とエチレンオキサイド構造単位を主成分として有しているブロック共重合体ジオールのいずれかであるが、性能および原料の入手のしやすさの点で前者の方が好ましい。なおポリ

カーボネート連鎖とは $\text{-(R-O-C(=O)-O)}_p$ で表わされる基である(但しRは2価の有機基を表わし、pは

nの数が平均値で12未満である場合は得られるポリウレタンの染料分子との親和性は比較的小さく、この様なポリウレタンに染料を配合しても時間の経過と共に、あるいは温度の上昇により徐々に染料分子が(II-a)層外へ移行して皮革様シート物の染料褪色が生じ製品の品質を損うこととなる。またnの数が平均値で100を超える場合は得られる皮革様シート物の表面物性、耐水性が若干ではあるが不良となるとともに耐光性等の点においてもやや悪くなる。nの平均値を特に15~80の範囲内にした場合により一層本発明の目的が達成される。さらに高分子ジオールの平均分子量は600~5000の範囲内にある必要があり、600未満の場合には得られるポリウレタン樹脂は柔軟性を有さず、その結果皮革様シート物の風合、屈曲性や表面物性が不良となり、また5000より高い場合には反対に軟らかくなりすぎて弾性が失われポリウレタン樹脂の強伸度が低下し皮革様シート物にした場合表面物性が極端に低下したものとなる。

重合度を表わす)が、Rがヘキサメチレン基である場合が最も好ましい。高分子ジオール中のポリカーボネート連鎖は耐加水分解性および耐酸化劣化性(耐光性、耐熱劣化性)に格段に優れているため、これを有しているポリウレタンも同様の性質を有することとなる。また被覆層(II-a)を構成しているポリウレタンの合成に用いられる高分子ジオール中に占めるエチレンオキサイド構造単位の割合は湿潤時の表面物性や光褪色に不利となる染料の少ない淡色系の合成皮革の場合の耐光堅牢性を重視する場合は0~5重量%の範囲内が良好となる。5重量%を超える時は、染料保持性は良好なもの、染料の使用量が少ない淡色系の合成皮革においては長時間の耐光促進テスト

(Fade-O-meter 500時間以上)を行なうと褪色が認められやすくなる(染料量の多い濃色系の合成皮革の場合は5重量%を超えても耐光性の低下は全く生じない)。また高分子ジオールに含まれているエチレンオキサイド鎖 $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ の重合度nの値も耐久性にわずかながら影響を及ぼす。

また該(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のものである必要があり、これら以外の例えば芳香族有機ジイソシアネートを用いると得られるポリウレタンは耐光劣化性に劣り、具体的には皮革様シート物の光黄変、ポリウレタンの劣化にもとづく表面物性の低下を招き、さらには耐光染色堅牢性も不良となる。

鎖伸長剤についても、脂肪族または脂環族有機ジアミンを使用することが必要であり、芳香族有機ジアミンでは上記芳香族有機ジイソシアネートの場合と同様に耐光劣化性等が不良となる。本発明のポリウレタン被覆層(II-a)ではポリエチレンオキサイドを含有する高分子ジオールが使用されるため耐酸化劣化性が多少低下することとなるが、この耐酸化劣化性の低下を抑ええるために、鎖伸長剤の一成分としてヒドラジンまたはジヒドラジドを該ジアミンに対してモル比で1.0以下である様に用いるのが好ましい。ヒドラジンまたはジヒドラジドを使用することにより、ポリウレタ

ンの耐光性の他に耐熱性が良好となり、さらには染料配合物の耐光性および耐熱堅牢性も向上する。ヒドラジンまたはジヒドラジドの使用量が前記4.0を越える場合は、皮革様シート物の耐酸化劣化性は向上するものの耐加水分解性、耐ブロッキング性が大きく低下する。

本発明のポリウレタン被覆層(II-a)は上述のような原料より得られたポリウレタンに染料を配合したものであるが、配合される染料は含金属錯塩染料、酸性染料、遷移染料、硫化染料のいずれかであるが、これら染料のなかでも含金属錯塩染料が染料移行防止性の点で特に好ましい。含金属錯塩染料とは金属原子と染料分子とが1:1の比率または1:2の比率で錯塩を形成している染料のことであり、通常は分子内にスルホンアミド基やアルキルスルホン基などを有しており、全体として負の荷電を有している。錯塩を形成している金属はクロムが最も一般的でその他コバルト、銅等が使用される。1:2型含金属錯塩染料が最も好ましい。

ヘキサジオールポリカーボネートグリコールが用いられる。

ポリカーボネート連鎖を有するポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンは他のポリエステルポリオールやポリエーテルポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンや他のポリマー、たとえばアクリル系、セルロース系、アミト系のポリマーに比べて染料親和性が極めて小さく染料移行防止能が極めて大きい。例えば耐加水分解性の良好なポリテトラメチレングリコールやポリプロピレングリコールを使用し有機ジイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネートを使用しかつ鎖伸長剤としてイソホロンジアミンおよび酸化劣化防止剤としての作用を有するヒドラジンを使用して合成されたポリウレタンは耐光性および耐加水分解性が良好であるが、これらのポリウレタンや耐加水分解性の割合良好なポリエステルであるポリカプロラクトンポリオールやエステル基濃度の小さいポリエステルを使用したポリウレタンが染料保持性の良好なポリウレタン被覆層

ポリウレタン被覆層(II-a)は、通常前述の染料の中より選ばれた少なくとも一種の染料をポリウレタン溶液に添加したのちポリウレタン溶液より溶媒を除去する方法により形成されるが、配合される染料の量は該(II-a)層のポリウレタンに対して0.01~8重量%である。また(II-a)層の厚さとしては1~500 $\mu$ の範囲が好ましい。

本発明の皮革様シート物ではポリウレタン被覆層(II-a)の上にポリウレタン被覆層(II-b)が形成されている。この(II-b)層により(II-a)層内の染料が層外に移行することを防ぐことが可能となると共に、皮革様シート物の表面物性が向上し、さらには耐加水分解性が向上する等の大きな利点が生じる。

このポリウレタン被覆層(II-b)に使用されるポリウレタン樹脂は前述したような原料より得られるが、より詳しく説明するとまず高分子ジオールとして耐加水分解性、耐酸化劣化性に優れ、染料親和性の小さい平均分子量600~5000の範囲のポリカーボネートジオール、好ましくは1,6-

(II-a)の上に積層されていても意外なことに染料移行防止性がむしろ不良となり逆効果となるが、本発明のごとくポリカーボネートポリオールをソフトセグメントとするポリウレタンが(II-a)層上に積層された場合には(II-a)層の染料保持性が非常に向上する。

本発明では(II-a)層の $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$ の割合が0~5重量%と少ないので染料保持性が不良となるため、(II-b)層は必須であり、特に(II-b)層のポリウレタンの100%モジュラスが染料保持性、表面物性、耐NO<sub>x</sub>ガス変褪色に大きな影響を与えるため、これらの点で総合的に満足するためには(II-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)-}$ の重量%によつて(II-b)層の硬さを変更する必要がある。すなわち(II-b)層を構成しているポリウレタンから製造した厚さ50 $\mu$ の乾式フィルムの20℃、20cm/分の引張り速度における100%モジュラス[インストロンTMM型万能引張り試験機を用いて3号ダンベルで測定]が



$(15-X) \times 5 \text{ kg/cm}$  (但し、 $X$ は(Ⅱ-a)層を構成しているポリウレタンの合成に用いた全高分子ジオール中の $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ の重量%)より大きくかつ該(Ⅱ-a)層を構成している前記ポリウレタンの100%モジュラス(測定方法、条件は前述と同じ)より大きくなるようにポリウレタンの原料またはその比率を決定することにより達成される。特に $\text{NO}_x$ ガス変褐色および染料保持性については(Ⅱ-b)層を有することが特に有効であり、かつ(Ⅱ-a)層の染料捕捉能[ $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 含有量]が大きいほど耐 $\text{NO}_x$ ガス変褐色性および染料保持性が良好である。それゆえ(Ⅱ-a)層の $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ 含有量が低下するほど(Ⅱ-b)層の100%モジュラスを大きくし、(Ⅱ-a)層の100%モジュラスとの差を大きくするのが良い。

またこの(Ⅱ-b)層に用いられるポリウレタンは染料移行防止能を有していることが必須であるため、その高分子ジオールは染料親和性基、たとえばエチレンオキシド構造単位 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$ を実質的に有していないことが重要である。

使用される脂肪族または脂環族有機ジイソシアネートの代表例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート(水添加TDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添加MDI)、イソプロピルデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、水添加キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート等があげられる。また脂肪族または脂環族有機ジアミンの代表例としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ピペラジン、シクロヘキシルレンジアミン等があげられる。またヒドラジンあるいはジヒドラジド類としては、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、 $N,N'$ -ジメチルヒドラジン、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、 $\gamma$ -セミカルバジドプロピオン酸ヒドラジド等があげられる。

(Ⅱ-b)層用のポリウレタンを合成するため用いられる有機ジイソシアネートは脂肪族系または脂環族系のジイソシアネートであり、また鎖伸長剤は脂肪族系または脂環族系のジアミンである。必要によりヒドラジンまたはジヒドラジドが鎖伸長剤の一部として併用されるが、そのときの有機ジアミンに対するヒドラジンまたはジヒドラジドの割合はモル比で2.0以下であることが重要である。2.0を越えると耐酸化劣化性は向上するが、染料移行防止能、耐加水分解性および耐ブロッキング性が大きく低下する。ジイソシアネートおよびジアミン成分として脂肪族または脂環族以外のものを用いた場合には、耐光劣化性が著しく低下すると共に(Ⅱ-a)層の褐色を生じる。すなわち芳香族系のジイソシアネートまたはジアミンを用いたポリウレタンは光により分解を受け、この分解により生じたラジカルが(Ⅱ-a)層に存在している染料分子を攻撃し、その結果染料分子が分解、変性されて褐色することとなる。

ポリウレタン被覆層(Ⅱ-a)および(Ⅱ-b)に

ポリウレタン被覆層(Ⅱ-b)は、通常ポリウレタン溶液より溶媒を除去する方法により形成され、(Ⅱ-b)層の厚さとしては1~100 $\mu$ の範囲が好ましい。

本発明の皮革様シート物は、必須成分として繊維質基体(1)、ポリウレタン被覆層(Ⅱ-a)および(Ⅱ-b)を有しているが、これら以外に、たとえば(Ⅱ-a)層と基体(1)との間に、高分子ジオール成分が実質的にポリカーボネートポリオールでありジイソシアネート成分が脂肪族あるいは脂環族有機ポリイソシアネートであるポリウレタン被覆層(Ⅱ-c)を設けてもよく、これにより(Ⅱ-a)層中の染料が基体(1)へ移行するのを防ぎ、その結果染料保持性の極めて良好な皮革様シート物が得られる。

つまりこれらの積層されたポリウレタン樹脂は全て耐光性、耐熱性、耐 $\text{NO}_x$ ガス等が良好であるため光、熱、 $\text{NO}_x$ ガスによつても染料褐色が全く起こらず、さらには溶剤薬品に対しても染料保持性が良好となるため染料変褐色の点および腐蝕

時の表面物性の点で従来の皮革様シート物に比べて画期的な向上を見ることが出来る。

ポリウレタン被覆層(Ⅱ-c)に使用されるポリウレタンは次の様な方法で合成されるもので代表される。すなわちポリイソシアネート成分としてヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、4,4'-ジメチルシクロヘキサリレンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート等のイソシアネートあるいはこれらのジイソシアネートとグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを反応させて得られるイソシアネート末端の三官能以上のポリイソシアネートを使用し、これと分子中に少なくともOH基を2個以上有するポリカーボネート系のポリオールまたはポリウレタンより合成されるものや、あるいはポリカーボネートジオールと脂肪族あるいは脂環族有機ジイソシアネートより末端イソシアネート基を有するプレ

ポリマーを合成し、つづいて脂肪族あるいは脂環族ジアミンにより鎖伸長して得られるものである。この場合のポリウレタンも同様に必要により鎖伸長剤としてヒドラジンあるいはジヒドラジドを併用してもよい。なお(Ⅱ-c)層の厚さは通常1~500μの範囲である。

なおポリウレタン被覆層(Ⅱ-c)および(Ⅱ-a)層については乾式皮膜の形体でも発泡構造になつていてもよいが、風合、外観、ボリューム感、耐屈曲性、折れシワ等の面より発泡構造になつてゐるものの方が高級感があり好ましい。またこれら(Ⅱ-a)層、(Ⅱ-b)層、(Ⅱ-c)層には(Ⅱ-a)層に含まれている染料を損わない安定剤や添加剤さらには重合体などを有していてもよい。

発泡層を形成するためには、ポリウレタン樹脂に各種発泡剤を混合し加熱して発泡剤を分解させる方法や水混和性溶剤に溶解させたポリウレタン樹脂を離型性支持体上に塗布してから水中に浸漬して凝固させてスポンジシートを得る方法、高濃度のポリウレタンエマルジョンを発泡機を用いて

泡立たせてから離型性支持体上に塗布し泡をつぶさないように乾燥して得る方法、あるいはワンショット法によるウレタンフォーム製造技術を利用する方法、さらにはポリオール、有機ポリイソシアネート、発泡剤、有機溶剤からなる配合液を加熱し、溶剤の揮散と発泡剤の分解による気泡の生成により発泡層を形成する方法やその他多くの方法が知られているがいずれの方法によつて製造されていてもよい。

さらに本発明の皮革様シート物は(Ⅱ-a)層中の染料量が少ない淡色系であるため皮革様シート物にした場合には基体(Ⅰ)の有している色や色調、凹凸等が透けて見えることとなるが、これはポリウレタン被覆層(Ⅱ-c)に酸化チタンを添加して隠蔽するのが好ましく、また染料褪色に不利な淡色系において特に耐光堅牢性が厳しく要求される場合には染料と似た色を有する顔料を単独または酸化チタンと混合して(Ⅱ-c)層に添加し隠蔽するのが外観及びより高度の耐光性を付与できる点で好ましい。

本発明の皮革様シート物を得る方法として、基体(Ⅰ)の上に又は(Ⅱ-b)層を形成させた支持体の上に(Ⅱ-a)層を形成させた後、染料液中にこれを浸漬して(Ⅱ-a)層を染色し、染色物上にそれぞれ(Ⅱ-b)層を形成させる方法あるいは基体(Ⅰ)をはり合わせる方法等を用いてもよい。特に染料として顔料染料または硫化染料を用いる場合には一般にこの方法を用いるのが好ましい。

さらに本発明の皮革様シート物において、ポリウレタン被覆層(Ⅱ)の上に表面強度を高めたり色調を調整するための重合体層、さらには各ポリウレタン被覆層間に(Ⅱ-a)層に含まれている染料の分解・変性をもたらさない重合体層等を挿入、積層してもよい。

次に本発明の皮革様シート物の典型的な断面積層構造を添付の図面により説明する。第1図および第2図において、1は繊維質基体(Ⅰ)、2,3および4はポリウレタン被覆層(Ⅱ)を表わしている。第1図においてポリウレタン被覆層Ⅱは染料を含むポリオキシエチレン-ポリカーボネート系ポリ

ウレタン層(Ⅱ-a) : 2 および ●●●●●● ポリカーボネート系ポリウレタン層(Ⅱ-b) : 3 からなっており、第2図においてポリウレタン被覆層Ⅱはさらに ●●●●●● ポリカーボネート系ポリウレタン層(Ⅱ-c) : 4 を有している。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。なお実施例中耐加水分解性とは、得られた皮革様シート物を相対湿度95%温度70℃の雰囲気中(ジヤングルテスト条件)で10週間放置した結果生じる表面のベタツキ、表面亀裂、被覆層の剝離、染料褪色(湿潤時の染料移行性の有無)等を調べたものである。また耐光性はフエードメーターで63℃雰囲気中500時間カーボンアーク燈で露光した場合の染料褪色を見たものである。また耐熱性は120℃のオープン中で500時間処理した後の染料褪色を調べたものである。耐NO<sub>x</sub>ガス性とは50ppmのNO<sub>x</sub>ガス雰囲気中で24時間放置した時の染料褪色を見たものであり、これらの堅牢度は変色用グレースケール及び汚染用グレースケールを用いて判定した。堅牢度が5級

のものは全く褪色が無く4級3級2級と下るに従って堅牢度が低下し1級は堅牢度が著しく不良の場合である。また染料移行性は5cm×5cmの大きさの試験片と同じ大きさの白色ポリウレタンシートを用意し試験片上に該白色ポリウレタンシートを重ね合わせ、ガラス板(大きさ10cm×10cm厚さ3mm)ではさみ、7kgの荷重をかけて70℃のオープン中で24時間圧縮し、その結果白色ポリウレタンシートへの試験片からの染料の移行の程度を判定したものである。判定には汚染用グレースケールを用い1～5級のどの級にあたるかを判定した。表面物性および水湿潤時の表面物性はテーパー型摩耗試験機で荷重1kg、摩擦回数1000回、さらに折目摩耗試験機(カスタム式)にて荷重2kg、摩擦回数3000回処理した場合の表面摩耗程度を観察した結果である。湿潤時の表面物性の測定においては、30℃の水中にて24時間浸漬した後、ニップローラーで絞り、その後直ちにテーパーおよびカスタムを測定する。変化ない場合には○、少々傷がつく場合には△、基体が

見える程傷がついた場合には×をもつて示した。耐ブロッキング性の評価は6cm×6cmの大きさの試験片を2枚準備し各々を水で濡らし相接する様に重ね合せ、これに3kgの荷重をかけ、70℃で24時間放置したのち、これを剝すときに粘着性を生じるか否かを判定したものである。

また実施例において、使用したポリウレタンの原料となつた高分子ジオール、ジイソシアネート化合物および鎖伸長剤については略号を用いて示したが、略号と化合物の関係は以下の通りである。

略 号	化 合 物
PC	1,6-ヘキサジオールポリカーボネートグリコール
PEG	ポリエチレンエーテルグリコール
PBA	ポリブチレンアジベートグリコール
PTG	ポリテトラメチレンエーテルグリコール
IPDI	イソホロンジイソシアネート
H <sub>12</sub> MDI	ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート
HDI	ヘキサメチレンジイソシアネート

略 号	化 合 物
MDI	ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート
H <sub>6</sub> XDI	水添化キシリレンジイソシアネート
IPDA	イソホロンジアミン
H <sub>12</sub> DAM	4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン
HH	ヒドラジン・ヒドラート
ADH	アジピン酸ジヒドラジド
IDH	イソフタル酸ジヒドラジド
EG	エチレングリコール
TMP	トリメチロールプロパン

実施例1～15, 比較例1～14

離型紙上に順次ポリウレタン被覆層(Ⅱ-b)、(Ⅱ-a)層、場合により(Ⅱ-c)層をそれぞれ乾燥厚み20μ、15μ(発泡層のときは70μ)、40μ(発泡層のときは200μ)となるようにポリウレタン溶液をナイフコーターにて塗布し、未だ粘着性を有するうちに基体(1)(綿起毛布)の上に貼り合せて、加熱乾燥したのち、離型紙を剝離して染料仕上皮革様シート物を得た。(Ⅱ-b)

層、(II-a)層および(II-c)層に用いたそれぞれのポリウレタンの原料は第1表に示す通りである。また発泡剤としては重碳酸アンモニウムを用いた。なおポリウレタン被覆層(II-a)には1:2型含金属錯塩染料のIr. Brown GR Lを(II-a)層のポリウレタン量に対して2重量%添加されている。また実施例15においてはIr. Brown GR Lに代えて酸性染料のSolar Red Sを用いた。また(II-c)層には、場合によりTiO<sub>2</sub>(ルチル型)や顔料を使用した。

得られる皮革様シート物の耐久性、染色堅牢性、染料移行性、表面物性、その他の物性の比較を行ない、その結果を第2~3表に示した。表より明らかな如く不発明の皮革様シート物は際立つた耐久性と染料保持性、染料堅牢性を有している。

第 1 表

原料 ポリウ レタン層	高分子ポリオール：分子量 (モル比)	有機ポリイソシア ネート(モル比)	鎖伸長剤 (モル比)	M100 <sup>*1</sup> (kg/cm)
①	PC:2000(0.95), PEG:2000(0.05)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.9
②	PC:2000(0.98), PEG:2000(0.02)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	3.0
③	PC:2000(1.00)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	4.7
④	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	H <sub>12</sub> MDI(2.2)	IPDA(1.2)	3.4
⑤	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	HDI(2.2)	IPDA(1.2)	2.8
⑥	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IDH(0.6), IPDA(0.6)	4.3
⑦	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	ADH(0.6), IPDA(0.6)	2.9
⑧	PC:2000(0.91), PEG:1000(0.09)	IPDI(2.0)	H <sub>12</sub> DAM(1.0)	3.2
⑨	PC:2000(0.95), PEG:2000(0.05)	IPDI(2.2)	HH(1.2)	2.6
⑩	PC:2000(0.80), PEG:2000(0.20)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.4
⑪	PC:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	MDI(2.5)	EG(1.5)	2.5
⑫	PBA:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.3
⑬	PTG:2000(0.96), PEG:2000(0.04)	IPDI(2.2)	IPDA(0.8), HH(0.4)	2.0
⑭	PC:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(2.0)	IPDA(0.8)	4.5
⑮	PC:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(2.6)	IPDA(1.2)	7.6
⑯	PC:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(3.0)	IPDA(1.6), HH(0.4)	10.2
⑰	PC:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(3.5)	IPDA(2.0), HH(0.5)	13.4
⑱	PBA:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(3.0)	IPDA(2.0)	9.2
⑲	PTG:2000(1.0)	H <sub>12</sub> MDI(3.0)	IPDA(2.0)	8.3
⑳	(PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉑	(PC:2000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのH <sub>12</sub> XDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉒	(PC:1000とIPDIよりの末端OHプレポリマー)と(TMPと3モルのIPDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉓	(PC:1000と(TMPと3モルのHDIよりのトリイソシアネート)よりの架橋タイプポリウレタン			
㉔	㉑と同じポリウレタンでTiO <sub>2</sub> および顔料を含有する架橋タイプポリウレタン			

\*1 100%モジュラスの値を示す。

第 2 表

実験 No	項目	(※1) ポリウレタン被覆層			耐加水分解性 (ジヤングルテスト) 10週間		耐光性 (フエードメー ター) 500時間	耐熱性 (120℃×500 時間)	耐NO <sub>x</sub> ガス性 (50ppm×24 時間)	染料 移行性	表面 物性	湿潤時 の表面 物性	耐ブロッ キング性	総合 評価
		II-c	II-a	II-b	表面ベタツキ	褪色(級)	染料褪色(級)	染料褪色(級)	染料褪色(級)	(級)				
実施例 1	—	(1)	⑤	なし	4-5	5	4-5	5	5	5	◎	○	○	◎
" 2	—	(2)	⑤	"	"	5	4-5	5	4-5	◎	○	○	◎	
" 3	—	(3)	⑤	"	"	5	4-5	5	4-5	○	◎	◎	○	
" 4	—	(3)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 5	—	(3)	⑦	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 6	—	(4)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 7	—	(5)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 8	—	(6)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 9	—	(7)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 10	—	(8)	⑤	"	"	5	4-5	5	5	◎	○	○	◎	
" 11	②	(1)	⑤	"	"	5	5	5	5	◎	○	○	◎	
" 12	②(※2)	(1)	⑤	"	"	5	5	5	5	◎	○	○	◎	
" 13	②	(1)	⑤	"	"	5	5	5	5	◎	○	○	◎	
" 14	②	(1)	⑤	"	"	5	5	5	5	◎	○	○	◎	
" 15	②	(1)	⑤	"	"	5	5	5	5	◎	○	○	◎	

(※1) 各層に用いたポリウレタンは第1表に記載のポリウレタンをもつて示した。

(※2) 発泡層を挟む。

第 3 表

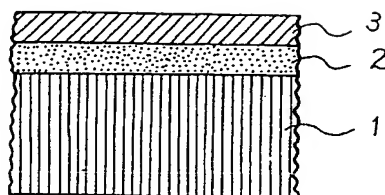
実験 No	項目	ポリウレタン被覆層			耐加水分解性 (ジヤングルテスト) 10週間		耐光性 (フエードメー ター) 500時間	耐熱性 (120℃×500 時間)	耐NO <sub>x</sub> ガス性 (50ppm×24 時間)	染料 移行性	表面 物性	湿潤時 の表面 物性	耐ブロッ キング性	総合 評価
		II-c	II-a	II-b	表面ベタツキ	褪色(級)	染料褪色(級)	染料褪色(級)	染料褪色(級)	(級)				
比較例 1	—	(1)	①	若干ベタツキ	4	4-5	4	3-4	3-4	×	×	×	×	×
" 2	—	(1)	④	若干ベタツキ	3	4-5	4	4	3-4	×	×	×	×	×
" 3	—	(3)	①	若干ベタツキ	3	4-5	4	4	3	×	×	×	×	×
" 4	—	(3)	③	なし	3	4-5	3-4	3	3	△	×	△	×	×
" 5	—	(3)	④	若干ベタツキ	3	4-5	3-4	3	3	×	×	×	×	×
" 6	—	⑩	⑩	ベタツキ中	4	3-4	4	3-4	4	×	×	×	×	×
" 7	—	⑩	③	ベタツキ中	4-5	3-4	4	3-4	4	△	×	△	×	×
" 8	—	⑩	④	若干ベタツキ	5	3-4	4	5	5	◎	△×	○	×	×
" 9	—	⑫	⑤	ベタツキ大	4-5	3-4	4	5	5	◎	○	○	×	×
" 10	—	⑬	⑤	なし	4-5	1-2	2	5	4-5	◎	○	○	×	×
" 11	—	(1)	⑧	亀裂大	4-5	4	4	4	3	◎	○	○	×	×
" 12	—	(1)	⑨	若干ベタツキ	4	1	1-2	4	3	◎	○	○	×	×
" 13	—	(⑧)	⑤	ベタツキ大	4-5	5	5	5	5	◎	○	○	×	×
" 14	—	⑪	⑤	なし	4-5	1	5	3-4	5	◎	○	○	×	×

## 4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は本発明の皮革様シート物の断面図であり、そのうち第1図はポリウレタン被覆層が二層よりなる場合の図であり、第2図はポリウレタン被覆層が三層よりなる場合の図である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

第 1 図



第 2 図

